

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

11 N° de publication :  
(A n'utiliser que pour  
le classement et les  
commandes de reproduction).

2.230.601

21 N° d'enregistrement national :  
(A utiliser pour les paiements d'annuités,  
les demandes de copies officielles et toutes  
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

74.17320

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1<sup>re</sup> PUBLICATION

- 22 Date de dépôt ..... 17 mai 1974, à 15 h 53 mn.  
41 Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 51 du 20-12-1974.
- 51 Classification internationale (Int. Cl.) C 04 b 35/64, 37/00; F 01 n 3/14.
- 71 Déposant : Société dite : NISSAN MOTOR COMPANY, LIMITED, résidant au Japon.
- 73 Titulaire : *Idem* 71
- 74 Mandataire : Cabinet Z. Weinstein.
- 54 Procédé de formation d'un revêtement d'alumine activée sur un article réfractaire.
- 72 Invention de :
- 33 32 31 Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée au Japon le 24 mai 1973,  
n. 58.127/1973 au nom de la demanderesse.*

L'invention concerne essentiellement un procédé de fabrication d'un support catalytique destiné à être utilisé dans un convertisseur catalytique d'un moteur à combustion interne, et plus particulièrement un procédé de fabrication d'un support catalytique monolithique ayant une surface spécifique relativement élevée et une porosité élevée.

Comme on le sait, il existe dans l'art antérieur des supports monolithiques réfractaires destinés à être utilisés dans des convertisseurs catalytiques de systèmes de purification des gaz d'échappement d'un moteur à combustion interne.

Un tel support monolithique est généralement un corps solide unitaire comprenant une pluralité d'ouvertures non fermées à travers lui et, s'étendant dans une direction de débit désiré de fluide, ce corps ayant la forme d'une structure alvéolaire. De plus, ce support monolithique est en général produit en un matériau céramique réfractaire tel que le mullite, la cordiérite, le  $\beta$ -spodumène pour supporter les températures élevées de l'échappement du moteur. Pour être utilisé comme convertisseur catalytique, le support monolithique est habituellement imprégné d'un composant catalytique tel qu'un métal du groupe platine, par immersion du support monolithique dans une solution contenant le composant catalytique.

Toutefois, le support monolithique a le désavantage qu'il ne peut porter de façon sûre une quantité suffisante de composant catalytique sur la surface interne de ses ouvertures, en raison de la zone de surface spécifique relativement faible, et d'une porosité relativement faible, ou bien d'une surface lisse non rugueuse. Ces inconvénients se traduisent dans le convertisseur catalytique par une conversion peu efficace des composants nocifs des gaz d'échappement en composants moins nocifs, et par une durée faible du composant catalytique en raison de sa migration à partir de la surface du support.

Un objet de l'invention est donc de proposer un procédé de fabrication d'un support catalytique perfectionné qui contribue à une efficacité de conversion satisfaisante et à une durée très grande du convertisseur catalytique comprenant ce support catalytique.

Un autre objet de l'invention est de proposer un procédé de fabrication d'un support catalytique monolithique perfectionné qui peut de façon sûre porter une quantité relativement grande de composants catalytiques sur sa surface.

5. Un autre objet de l'invention est de proposer un procédé de fabrication d'un support monolithique catalytique perfectionné dont la surface comprend une zone de surface spécifique relativement élevée et une porosité relativement importante.

L'invention propose donc un procédé de formation d'un  
10 revêtement d'alumine activée sur une surface d'un article réfractaire, caractérisé en ce qu'il consiste, successivement, à préparer un mélange contenant un sol d'alumine et un matériau choisi dans le groupe comprenant l'alumine activée et l'hydroxide d'aluminium, le sol d'alumine servant de lien pour adhésion de  
15 l'alumine activée sur la surface de l'article réfractaire, à revêtir la surface de l'article réfractaire par le mélange précité, à sécher le mélange déposé sur la surface de l'article, et à cuire l'article revêtu du mélange à une température élevée prédéterminée pendant un temps approprié prédéterminé.

20 Selon le procédé de l'invention, un mélange contenant soit de l'alumine activée, soit de l'hydroxyde d'aluminium, et un sol d'alumine est tout d'abord préparé. Le mélange est déposé sous forme de revêtement sur la surface d'un support monolithique catalytique alvéolaire d'un type connu. Dans ce cas, le sol  
25 d'alumine sert de lien pour l'adhésion de l'alumine activée sur la surface du support catalytique. Le support revêtu est, après séchage, cuit par chauffage à température élevée.

Le support catalytique monolithique alvéolaire utilisé  
30 dans l'invention est un corps solide unitaire comprenant une pluralité d'ouvertures non fermées à travers lui, dirigées dans la direction de débit de fluide, et il a de préférence une taille qui lui permet d'occuper au moins la plus grande partie de la section transversale de la zone de réaction à utiliser. Le support  
est construit en un matériau rigide, solide, sensiblement inerte  
35 chimiquement, capable de garder sa forme et sa résistance à température élevée, par exemple jusqu'à 1100°C. Le matériau utilisé comprend les matériaux céramiques tels que la mullite,

la cordiérite, et le  $\beta$ -spodumène. Ce support catalytique monolithique réfractaire est actuellement disponible sur le marché.

N'importe quelle sorte d'alumine activée qui est  
5 disponible sur le marché, peut être utilisée. Comme l'alumine  
activée selon l'invention, l'hydroxide d'aluminium est produit  
par des réactions de précipitation entre un sel d'aluminium  
et l'hydroxide de potassium, l'hydroxide de sodium, l'ammoniaque,  
le carbonate de sodium, ou le carbonate d'ammonium etc.  
10 L'hydroxide d'aluminium est finalement transformé  
en alumine activée par l'opération de cuisson selon l'invention.  
L'alumine activée et l'hydroxide d'aluminium selon l'invention  
sont généralement utilisés non seulement sous forme poudreuse,  
mais également sous forme de granules ou de petites boules.

15 Le sol d'alumine qui sert de lien pour l'adhésion de  
l'alumine activée et de l'hydroxide d'aluminium sur la surface  
du support est préparé par dispersion d'alumine sous forme  
poudreuse dans n'importe quel milieu de dispersion approprié,  
tel que l'eau, les alcools et les éthers. Le sol contient de  
20 préférence de 1 à 20% en poids d'alumine, et avantageusement  
de 3 à 15% en poids d'alumine. Il faut noter que le sol d'alumine  
contenant plus de 20% en poids d'alumine a une capacité  
d'adhérence excellente, et forme un très bon liant mais cette  
25 concentration du sol provoque des difficultés en ce que la surface  
du support monolithique ne peut être uniformément revêtue  
du sol en raison de sa viscosité extrêmement élevée.  
Au contraire, un sol contenant moins de 1% en poids d'alumine  
a une capacité d'adhérence faible et ne peut être utilisé  
30 comme liant et provoque une porosité insuffisante sur la  
surface revêtue d'alumine activée; ainsi, il est nécessaire de  
choisir la concentration optimale du sol d'alumine en fonction  
de la forme et de la taille du support.

35 La composition du mélange comprenant soit de l'alumine activée,  
soit de l'hydroxide d'aluminium, et le sol d'alumine, est  
généralement de 1 part en poids d'alumine activée

ou d'hydroxide d'aluminium, et de 3 à 100 parts en poids de sol d'alumine. On notera que si la concentration de sol d'alumine dans le mélange est inférieure à 3 parts en poids, le mélange perd sa fluidité et se transforme en gel, et ne peut donc être utilisé. Si la concentration de sol d'alumine est supérieure à 100 parts en poids, le mélange est également inutilisable en raison de sa concentration insuffisante d'alumine activée ou d'hydroxide d'aluminium. Ainsi, on prend de préférence une part en poids d'alumine activée ou d'hydroxide d'aluminium, pour 3 à 100 parts en poids de sol d'alumine, selon le procédé de l'invention. La composition optimale du mélange doit être déterminée en fonction de la forme et de la taille du support.

Lors de la préparation du mélange contenant l'alumine activée ou l'hydroxide d'aluminium, et le sol d'alumine, lorsque la taille des particules d'alumine activée ou d'hydroxide d'aluminium est inférieure à 30 microns, une seule opération de mélange des deux composants avec un agitateur est suffisant. Au contraire, si la taille des particules est supérieure à 30 microns, l'alumine activée et l'hydroxide d'aluminium doivent être pulvérisés par un dispositif adéquat, tel qu'un broyeur à boulets, soit avant soit après le mélange avec le sol d'alumine.

L'opération de revêtement du mélange est accomplie soit par versage, soit par pulvérisation ou par peinture du mélange sur les surfaces internes des ouvertures non bouchées du support monolithique, ou par immersion du support dans le mélange. Lors de cette opération de revêtement, le support monolithique disponible commercialement est généralement utilisé tel quel. Toutefois, il peut être traité avantageusement par des acides tels que l'acide nitrique, l'acide sulfurique, l'acide hydrochlorique, l'acide formique et l'acide acétique ou bien avec des bases telles que l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'ammoniaque, le carbonate de sodium et le carbonate d'ammonium soit avant, soit après l'opération de revêtement. Ainsi, le mélange déposé sous forme de revêtement sur le support peut être rapidement solidifié sans séchage durant une longue période de temps, parce que le gel du sol d'alumine dans le mélange est accéléré par

Les acides ou par les bases (le gel du sol d'alumine étant connu dans la technique). Ce traitement empêche une concentration locale de l'alumine activée ou de l'hydroxide d'aluminium dans le mélange déposé sur le support, ce qui arriverait autrement sous l'influence de la gravité s'exerçant sur les particules d'alumine activée. Ce traitement donne donc une distribution plus uniforme de l'alumine activée et de l'hydroxide d'aluminium sur la surface du support monolithique.

Ce support monolithique revêtu est, après avoir été bien séché, cuit par chauffage dans de l'air à une température prédéterminée comprise entre 150 et 850°C, pendant un temps prédéterminé compris entre 0,5 et 20 heures, avantageusement à une température comprise entre 300 et 700°C pendant

1 à 5 heures, pour obtenir un support catalytique monolithique terminé selon l'invention. Dans ce cas, lorsque la température de cuisson dépasse 850°C, l'alumine activée perd son activité. Toutefois, si la température est inférieure à 150°C, l'eau hydratée de l'alumine ne peut être rejetée.

Un résultat des opérations précitées selon l'invention est que la surface spécifique du support monolithique passe par exemple d'environ 2,1 m<sup>2</sup>/g (avant revêtement) à environ 33 à 22m<sup>2</sup>/g c'est-à-dire, que la surface spécifique augmente de 10 à 17 fois par rapport à celle avant revêtement.

La porosité du support monolithique augmente également, par exemple depuis environ 0,32 cm<sup>3</sup>/g (avant revêtement) jusqu'à environ 0,34 à 0,40 cm<sup>3</sup>/g, c'est-à-dire que la porosité augmente de 6 à 25%.

Pour être utilisé comme convertisseur catalytique d'un moteur à combustion interne, le support catalytique résultant peut être, comme cela est connu, immergé dans une solution contenant un composant catalytique tel qu'un métal du groupe platine, pour être imprégné de composant catalytique sur sa surface rugueuse qui est formée selon l'invention.

Les exemples suivant sont donnés pour illustrer de façon plus complète le procédé selon l'invention et pour indiquer les avantages obtenus par son utilisation. L'invention n'est naturellement pas limitée aux exemples décrits.

EXEMPLE 1

Un mélange de 5 parts en poids de sol d'alumine contenant 8% en poids de composant alumine et d'une part en poids de poudre d'alumine activée (taille des particules 2 microns) est préparé par mélange suffisant des composés. Le mélange est versé sur la surface d'un support monolithique alvéolaire disponible commercialement, en cordiérite. Après que le mélange en excès ait pu s'écouler, le support monolithique revêtu du mélange est séché à 110°C pendant 5 heures et ensuite il est cuit par chauffage dans un four électrique à 500°C pendant 3 heures.

Le résultat de cette opération de revêtement est que la surface spécifique du support monolithique alvéolaire résultant a augmentée de 2,1 m<sup>2</sup>/g (avant revêtement) jusqu'à 26m<sup>2</sup>/g, et que sa porosité est passée de 0,32cm<sup>3</sup>/g avant revêtement jusqu'à 0,34cm<sup>3</sup>/g. De plus, un convertisseur catalytique utilisant le support monolithique alvéolaire préparé selon l'invention montre d'excellents résultats expérimentaux du point de vue de l'activité et de la durée de service.

EXEMPLE 2

Un support monolithique alvéolaire commercialement disponible en cordiérite est immergé dans un mélange de 3 parts en poids du même sol d'alumine que dans l'exemple 1. et d'une part en poids de poudre d'alumine activée (taille des particules 2 microns) ce mélange ayant été correctement agité et mélangé. Lorsque le support a été retiré du mélange et que le mélange en excès s'est écoulé, le support est séché à 110° pendant 5 heures, puis il est cuit par chauffage dans un four électrique à 500°C pendant 3 heures.

Le résultat de cette opération de revêtement est que la surface spécifique du support monolithique alvéolaire résultant a augmenté de 2,1m<sup>2</sup>/g avant revêtement jusqu'à 33m<sup>2</sup>/g, et que sa porosité est passée de 0,32cm<sup>3</sup>/g avant revêtement à 0,40cm<sup>3</sup>/g. De plus, un convertisseur catalytique utilisant le support monolithique alvéolaire préparé selon l'invention a montré d'excellents résultats expérimentaux du point de vue de l'activité et de la durée de service.

EXEMPLE 3.

- Un mélange de 10 parts en poids du même sol d'alumine que dans l'exemple 1 et d'une part en poids d'alumine activée (taille des particules 2 microns) est préparé par mélange
- 5 suffisant. Le mélange est versé sur la surface d'un support monolithique alvéolaire commercialement disponible. Après écoulement du mélange en excès, le support monolithique revêtu est séché à 110°C pendant 5 heures, puis il est cuit par chauffage dans un four électrique à 500°C pendant 3 heures.
- 10 Il en résulte que la surface spécifique du support monolithique alvéolaire résultant augmente de 2,5m<sup>2</sup>/g, avant revêtement jusqu'à 24m<sup>2</sup>/g, et que sa porosité passe de 0,32cm<sup>3</sup>/g avant revêtement à 0,35cm<sup>3</sup>/g. De plus, un convertisseur catalytique utilisant le support monolithique alvéolaire selon
- 15 l'invention donne d'excellents résultats expérimentaux du point de vue de l'activité et de la durée de service.

EXEMPLE 4

- Un support monolithique alvéolaire commercialement disponible en cordiérite est immergé dans un mélange de 15 parts en poids
- 20 du même sol d'alumine que dans l'exemple 1 et d'une part en poids d'alumine activée (taille des particules 2 microns) dans lequel les composants sont suffisamment mélangés. Après que le support ait été retiré du mélange et que le mélange en excès ait pu s'écouler du support, ce support est séché
- 25 à 110°C pendant 5 heures, puis il est cuit par chauffage à 500°C pendant 3 heures. Il en résulte que la surface spécifique du support monolithique alvéolaire résultant passe de 2,1m<sup>2</sup>/g avant revêtement à 22m<sup>2</sup>/g, et que sa porosité passe de 0,32cm<sup>3</sup>/g avant revêtement à 0,34cm<sup>3</sup>/g. De plus, un convertisseur
- 30 catalytique utilisant le support monolithique alvéolaire selon l'invention a donné d'excellents résultats expérimentaux du point de vue de l'activité et de la durée de service.

EXEMPLE 5

- Un support monolithique alvéolaire identique à celui de
- 35 l'exemple 1 est immergé dans une solution aqueuse contenant 3% d'hydroxyde de sodium pendant 10 minutes. Après que l'on ait retiré le support de la solution et que on ait laissé s'écouler



la solution en excès, le support toujours mouillé par la solution . est pourvu d'un revêtement par versage d'un mélange de 6 parts en poids d'un sol d'alumine contenant 3% en poids d'alumine et une part en poids d'alumine activée (taille des particules 2 microns) mélange dans lequel les composants ont été suffisamment brassés . Après que le mélange en excès ait pu s'écouler, le support revêtu est séché à 110°C pendant 5 heures , puis il est cuit par chauffage dans un four électrique à 500°C pendant 3 heures.

Il en résulte que la surface spécifique du support monolithique alvéolaire résultant augmente jusqu'à 28m<sup>2</sup>/g et que sa porosité augmente à 0,34cm<sup>3</sup>/g. De plus, un convertisseur catalytique utilisant le support préparé selon l'invention a donné d'excellents résultats expérimentaux du point de vue de l'activité et de la durée de service.

#### EXEMPLE 6

Un mélange de 5 parts en poids d'un sol d'alumine contenant 5% en poids d'alumine et d'une part en poids d'alumine activée (taille des particules 2 microns) est préparé par brassage suffisant des composants l'un avec l'autre. Le mélange est versé sur le support monolithique alvéolaire qui est le même que dans l'exemple 1.

Immédiatement après écoulement du mélange en excès, le support revêtu est placé dans un récipient rempli d'une atmosphère à 100% d'ammoniac pendant 2 heures. Après avoir été retiré du récipient , le support revêtu est séché à 110°C, puis est cuit par chauffage dans un four électrique à 500°C pendant 3 heures. Il en résulte que la surface spécifique du support monolithique alvéolaire résultant augmente jusqu'à 32m<sup>2</sup>/g et sa porosité augmente jusqu'à 0,35cm<sup>3</sup>/g. Un convertisseur catalytique utilisant le support préparé selon l'invention a donné d'excellents résultats expérimentaux, du point de vue de l'activité et de la durée de service.

#### EXEMPLE 7


Un support monolithique alvéolaire identique à celui de l'exemple 1 est immergé dans une solution aqueuse de 9%

l'acide nitrique pendant 2 heures. Lorsque le support a été retiré de la solution et que la solution en excès a pu s'écouler, le support toujours mouillé de la solution est revêtu d'un revêtement par versage sur lui d'un mélange de 5 parts en poids d'un sol d'alumine contenant 10% en poids d'alumine et d'une part en poids d'alumine activée, mélange préparé avec un brassage suffisant. Lorsque le mélange en excès est écoulé, le support revêtu est séché à 110°C pendant 5 heures, puis il est cuit par chauffage dans un four électrique à 500°C pendant 3 heures.

Il en résulte que la surface spécifique du support monolithique alvéolaire résultant a augmenté jusqu'à 29m<sup>2</sup>/g et que sa porosité a augmenté jusqu'à 0,33cm<sup>3</sup>/g. De plus, un convertisseur catalytique utilisant le support préparé selon l'invention a donné d'excellents résultats expérimentaux du point de vue de l'activité et de la durée de service

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits et représentés qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemple. En particulier, elle comprend tous les moyens constituant des équivalents techniques des moyens décrits ainsi que leurs combinaisons si celles-ci sont exécutées suivant son esprit et mises en oeuvre dans le cadre des revendications qui suivent .

## R E V E N D I C A T I O N S

1. Procédé de formation d'un revêtement d'alumine activée sur une surface d'un article réfractaire, caractérisé en ce qu'il consiste successivement, à préparer un mélange contenant un sol d'alumine et un matériau choisi dans le groupe
- 5 comprenant l'alumine activée et l'hydroxyde d'aluminium, le sol d'alumine servant de liant pour l'adhérence de l'alumine activée sur la surface de l'article réfractaire, à revêtir dudit mélange la surface de l'article réfractaire, à sécher le mélange qui revêt la surface de l'article, et à cuire l'article revêtu
- 10 du mélange à une température élevée prédéterminée pendant un temps approprié prédéterminé.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste également à appliquer un acide ou une base sur la surface de l'article réfractaire avant de la revêtir du mélange.
- 15 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste également à gélifier le sol d'alumine dans le mélange en utilisant un acide ou une base après revêtement de ladite surface par ledit mélange.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que
- 20 le mélange contient de 3 à 100 parts en poids de sol d'alumine et une part en poids du matériau précité.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que ledit mélange contient de 3 à 20 parts en poids de sol d'alumine et une part en poids dudit matériau.
- 25 6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le sol d'alumine contient de 1 à 20 % en poids d'alumine.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la quantité d'alumine est comprise entre 3 et 15% en poids.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes,
- 30 caractérisé en ce que ladite température élevée prédéterminée est comprise entre 150 et 850°C.
9. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que ladite température élevée prédéterminée est comprise entre 300 et 700°C.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes,
- 35 caractérisé en ce que le temps approprié prédéterminé est compris entre 0,5 et 20 heures.
- 

11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le temps approprié prédéterminé est compris entre 1 et 5 heures.